

10 / 509160

T/JP03/03783

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

27.03.03
2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 3月28日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-090505

[ST.10/C]:

[JP2002-090505]

REC'D 23 MAY 2003

WIPO PCT

出 願 人
Applicant(s):

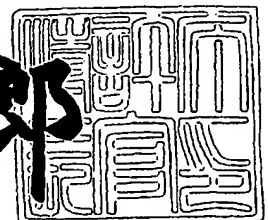
日立造船株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3033335

【書類名】 特許願
【整理番号】 P020065
【提出日】 平成14年 3月28日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B01J
【発明者】

【住所又は居所】 大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内

【氏名】 市来 正義

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内

【氏名】 矢野 和宏

【特許出願人】

【識別番号】 000005119

【氏名又は名称】 日立造船株式会社

【代理人】

【識別番号】 100060874

【弁理士】

【氏名又は名称】 岸本 瑛之助

【選任した代理人】

【識別番号】 100079038

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 彰

【選任した代理人】

【識別番号】 100083149

【弁理士】

【氏名又は名称】 日比 紀彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100069338

【弁理士】

【氏名又は名称】 清末 康子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 002820

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高温脱硝触媒

【特許請求の範囲】

【請求項1】 排ガス中の窒素酸化物の選択的接触還元用の触媒であって、酸化チタンと、タングステン、モリブデンおよびホウ素のうち少なくとも一種の酸化物とから構成された複合酸化物からなり、かつ固体酸強度（ H_o ）が $H_o \leq -11.93$ であることを特徴とする高温脱硝触媒。

【請求項2】 乾燥酸化チタンに、タングステン、モリブデンおよびホウ素のうち少なくとも一種の元素を含む溶液を含浸させ、次いでこの酸化チタンを乾燥させ酸素雰囲気下に $500 \sim 800^\circ\text{C}$ で焼成することにより得られることを特徴とする請求項1記載の高温脱硝触媒。

【請求項3】 バインダーを加え粒状に成形したことを特徴とする請求項2記載の粒状高温脱硝触媒。

【請求項4】 酸化チタンが非晶質酸化チタンであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の高温脱硝触媒。

【請求項5】 セラミックファイバープレフォーム体の繊維間に分散保持されてなることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の高温脱硝触媒。

【請求項6】 酸化チタンをセラミックファイバープレフォーム体の繊維間に分散保持させ、酸化チタンを乾燥してこれにタングステン、モリブデンおよびホウ素のうち少なくとも一種の元素を含む溶液を含浸させ、次いで同プレフォーム体を乾燥させ、酸素雰囲気下に $500 \sim 800^\circ\text{C}$ で焼成し、上記金属の複合酸化物からなりかつ固体酸強度（ H_o ）が $H_o \leq -11.93$ である板状高温脱硝触媒を得ることを特徴とする板状高温脱硝触媒の製造方法。

【請求項7】 セラミックファイバープレフォーム体が波板状の折り曲げ成型物と平板状の成型物とを交互に積層してなるハニカム構造物であることを特徴とする請求項5または6記載の高温脱硝触媒。

【請求項8】 排ガスに還元剤を注入し、請求項1～7のいずれかに記載の触媒に反応温度 $400 \sim 700^\circ\text{C}$ で排ガスを接触させ、排ガス中の窒素酸化物を

還元除去することを特徴とする高温度域における脱硝方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ボイラ、ガスタービン、エンジン、燃焼炉等から出る排ガスにアンモニアなどの還元剤を注入し、触媒の存在下に排ガス中の窒素酸化物を選択的に還元除去する脱硝方法（SCR法）、およびこの方法に用いられる触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

SCR法に用いられる脱硝触媒は、一般にアナターゼチタニアにバナジウム酸化物を吸着担持し、それにタングステン、モリブデンなどの酸化物を添加したものである。この触媒は350～400℃付近に活性反応温度のピークをもち、400℃以上では反応温度の上昇につれて脱硝性能が低下する。この触媒の代表的特性を図7に示す。上記触媒は、特に450℃以上では脱硝性能の急激な低下を示し、500℃以上ではアンモニアの燃焼によるNO_xの生成が認められるようになる。

【0003】

最近、排熱回収ボイラを備えないガスタービン等のように、450～600℃でSCR法による脱硝を実現させる必要がある排ガス系がいくつかあり、排ガスを冷却することなく450～600℃で有効に排ガスを脱硝することができる方法、およびこの方法に用いられる触媒が求められている。

【0004】

高温域での脱硝には無触媒での窒素酸化物の選択的還元法（NCSCR法）が知られているが、この方法での最適な温度は700～800℃であり、脱硝性能も実用的には60%が限度である。

【0005】

従来、上記のような温度領域での使用を目的として、チタニアにタングステン酸化物を担持させた触媒やゼオライト担体にタングステン酸化物を担持させた触

媒が提案されている。

【0006】

しかし、これらの触媒の脱硝性能は、通常の温度範囲で使用するバナジウム酸化物担持の脱硝触媒と比べ明らかに低く、90%以上の脱硝率を得るには大量の触媒、過剰の還元剤の注入、排ガスへの特殊な添加物の注入などが必要になる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、450～600℃で有効に排ガスを脱硝することができる方法、およびこの方法に用いられるする触媒を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

450℃以上の高温で脱硝性能が低下するのは、以下の2要因による。

【0009】

- ① 触媒表面のアンモニア酸化・分解反応
- ② 触媒へのアンモニア吸着量の減少。

【0010】

これらの要因に対し、必要かつ十分な対策を講じた触媒を開発すれば、通常温度域でのSCR法と同様なシステムで高温域での効率的な脱硝が行える。本発明は、このような観点からなされたものである。

【0011】

【発明の実施の形態】

アンモニアの酸化は、触媒表面に存在する活性化酸素種 (O^- , O_2^- 等) による吸着アンモニアからの水素引き抜き作用に端を発すると考えられる。活性化酸素種は温度が高いほど容易に生成する。逆に触媒のプロトン (H^+) 供与作用が強ければ、吸着アンモニアは安定な NH_4^+ となり600℃以下では殆ど酸化・分解作用を受けない。

【0012】

また、通常の触媒固体表面は450℃以上では殆どアンモニアの吸着作用を示

さない。

【0013】

すなわち、通常のSCR脱硝触媒を450℃以上の高温域で使用すると、アンモニアは殆ど吸着されず、吸着しても少量の吸着アンモニアは周辺に多量に存在する活性酸素種の作用で酸化分解され、 N_2 あるいはNOが生成する。この典型的な例を、上述したように、図1に示す。同図から分かるように、430℃以下では有効な脱硝性能を示していた触媒が450℃以上で急激な脱硝性能の低下を示し、500℃以上では逆に NO_x の生成が観測される。

【0014】

触媒固体表面は室温で一般に表面水酸基（ $-OH$ ）に覆われていると考えられるが、昇温するに従い表面脱水反応により活性酸素種が形成される（ $2OH \rightarrow O^- + H_2O$ ：ルイス酸点の発現）。

【0015】

固体酸表面では水酸基水素の帯電が認められ（ブレンステッド酸点の発現）、アンモニア吸着性は高いが、昇温に従ってブレンステッド酸点が減少しルイス酸点が増大する。

【0016】

アンモニアによるSCR反応は、ブレンステッド酸点とルイス酸点の混在に依って触媒されると考えられるが、両者のバランスが崩れると脱硝性能は低下する。

【0017】

低温時：ブレンステッド酸点の増大、ルイス酸点の減少

高温時：ブレンステッド酸点の減少、ルイス酸点の増大。

【0018】

以上の観点から、450℃以上の高温域においてブレンステッド酸とルイス酸のバランスが適正な範囲にあり、かつ表面の酸点の数（酸量）が高く、熱的安定性が高い物質が高温域の脱硝触媒として望まれる。

【0019】

本発明者は、上記考察から、高温でも強いブレンステッド酸点が存在する“固

体超強酸”を触媒として用いれば、高温域で実用的な脱硝性能を発揮することを見い出した。

【0020】

個体超強酸作用を示す物質については、いくつか報告がなされている（「硫酸を利用した固体超強酸触媒の調製」、荒田一志、硫酸と工業、平成9年9月発行、第123頁）。

【0021】

個体超強酸作用を示す物質の中で、ジルコニウム酸化物に硫酸根（ SO_4^{2-} または SO_3 ）を作用させて得た複合酸化物は、酸強度が最も強いものとして知られている。しかしながら、この化合物はガスタービン排ガスのように SO_x を殆ど含まないガス系で 500°C 以上で使用すると、硫酸根の脱離現象が観測され、脱硝性能が安定しない。酸化錫系統、酸化鉄系統などは超強酸作用とは別に、酸素の解離吸着作用が激しく、アンモニアの酸化を加速し望ましくない。

【0022】

本発明による高温脱硝触媒は、酸化チタンと、タングステン、モリブデンおよびホウ素のうち少なくとも一種の酸化物とから構成された複合酸化物からなり、かつ固体酸強度（ H_0 ）が $\text{H}_0 \leq -11.93$ であることを特徴とするものである。この固体超強酸は、硫酸以上の酸強度を有する。

【0023】

本発明による高温脱硝触媒は、例えば、乾燥酸化チタンに、タングステン、モリブデンおよびホウ素のうち少なくとも一種を含む溶液を含浸させ、次いでこの酸化チタンを乾燥させ酸素雰囲気下に $500 \sim 800^\circ\text{C}$ で焼成することにより得られる。得られる粉状物触媒にバインダーを加え、この混合物を粒状に成形してもよい。酸化チタンの乾燥は好ましくは 300°C 以下の温度で行う。乾燥後は高度の乾燥状態を維持した状態で上記元素の酸化物の含浸を行う。酸素雰囲気下での $500 \sim 800^\circ\text{C}$ での焼成により酸化チタンと上記元素の酸化物とが複合化される。

【0024】

原料としての酸化チタンは、純度99%以上の純度を有し、X線回折で明確な

結晶型を示さない非晶質酸化チタンであることが好ましい。

【0025】

上記粉状または粒状の高温脱硝触媒は、マトリックスとしてのセラミックファイバープレフォーム体の繊維間に分散保持させた板状形態のものであってもよい。

【0026】

本発明による高温脱硝触媒は、酸化チタンをセラミックファイバープレフォーム体の繊維間に分散保持させ、酸化チタンを乾燥してこれにタングステン、モリブデンおよびホウ素のうち少なくとも一種を含む溶液を含浸させ、次いで同プレフォーム体を乾燥させ、酸素雰囲気下に $500\sim 800^{\circ}\text{C}$ で焼成することにより得られる、上記金属の複合酸化物からなり、かつ固体酸強度(Ho)が $\text{Ho}\leq -11.93$ である板状高温脱硝触媒であってよい。酸化チタンの乾燥およびプレフォーム体の乾燥は好ましくは 300°C 以下の温度で行う。酸化チタンの乾燥後は高度の乾燥状態を維持した状態で上記元素の酸化物の含浸を行う。酸素雰囲気下での $500\sim 800^{\circ}\text{C}$ での焼成により酸化チタンと上記元素の酸化物とが複合化される。

【0027】

セラミックファイバープレフォーム体を用いる場合、セラミックファイバープレフォーム体は波板状の折り曲げ成型物と平板状の成型物とを交互に積層してなるハニカム構造物であることが好ましい。

【0028】

本発明による高温脱硝触媒を用いる脱硝方法では、排ガスに還元剤を注入し、本発明による触媒に反応温度 $400\sim 700^{\circ}\text{C}$ で排ガスを接触させ、排ガス中の窒素酸化物を還元除去する。

【0029】

触媒の固体物性については、比表面積は $10\sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ であり、チタニアの結晶型は焼成温度によって異なるが一般にアナターゼ、ルチルであり、これらが単独でまたは混在して観測される。

【0030】

タングステン酸化物、モリブデン酸化物および硼素酸化物の割合は生成する酸強度にはあまり影響されず主として酸量に影響する。すなわち、この割合が過小であると生成する超強酸酸量が減少し、過大であると過剰分は超強酸点の生成に寄与せず、反応物質の細孔内拡散性の阻害要因となる。

【0031】

高温域でのアンモニアSCR触媒にとって重要な点は、X線回折からは非晶質とみなされるアナターゼチタニアを高度に乾燥し、タングステン酸化物、モリブデン酸化物および硼素酸化物の水溶液と接触させ、乾燥・焼成を施して生成させた超強酸点の発現であり、他に多数存在する各種スペクトルデータなど、固体表面構造解析により得られる各種固体物性は、触媒性能に大きな影響を与えない。

【0032】

酸強度 (H_0) は、表面水酸基水素の帯電強度またはその電離平衡を示す指標であり、一般にはハメット指示薬によって計測される。通常のチタニア、シリカ、アルミナなどの酸強度は $+1.5 \geq H_0 > -5.6$ 程度であり、固体超強酸の酸強度と比較して 10^6 倍以上の相違がある。簡便には、乾燥した固体酸化物をベンゼンに投入してベンゼンの発色現象を観察すれば、超強酸点の発現を定性的に視認することができる。酸量は一般に NH_3 吸着昇温脱離法 (NH_3 TPD) により測定される。

【0033】

本発明を要約すると、下記の通りである。

【0034】

① 450℃以上の高温域でのアンモニアSCR触媒として、固体超強酸触媒が好適である。

【0035】

② 固体超強酸としては、熱的安定性やアンモニア酸化性を考慮すれば、 TiO_2-WO_3 系固体超強酸が最適である。

【0036】

③ 超強酸の生成には、高度に乾燥させた、なるべく高純度の非晶質チタニアに、タングステン、モリブデン、硼素などの化合物の水溶液を含浸させ、乾燥・焼

成させる。

【0037】

④ 触媒性能は酸強度、酸量に支配され、その他の固体物性値との関連は薄い。

【0038】

〔作 用〕

本発明による、固体酸強度 (H_0) が $H_0 \leq -11.93$ である脱硝触媒は、表面水酸基の水素の帯電が強いため、高温でも的確にアンモニアを吸着しうる。すなわちアンモニアは上記水素と反応して安定な NH_4^+ イオンとして吸着され、脱硝反応に寄与する。

【0039】

超強酸性の触媒は、酸素の解離吸着による活性酸素種を生成し難く、SCR脱硝反応にとって好ましくないアンモニアの酸化・分解反応を抑制する。

【0040】

超強酸性の触媒は、アンモニアの酸化を加速せず、かつ十分に高い酸強度 ($H_0 \leq -11.93$) と酸量を持ち 450°C 以上の高温域でのアンモニアSCR触媒として好適に使用できる。

【0041】

本触媒の熱安定性は高く、 800°C の長時間加熱でも活性の低下は微弱である。また、硫酸塩の生成は観測されず、 SO_x 被毒の懸念はない。

【0042】

以下に本触媒ならびにその調整法を実施例をもって具体的に示す。

【0043】

【発明の実施の形態】

実施例と参考例

(1) チタニアの選定

表1に示す各種チタン化合物サンプルAからFを超強酸触媒の原料とした。

【0044】

【表1】

各種チタニア

サンプル	チタニアの製法	備考
A	チタン・イソプロポキシサイド20%エタノール水溶液を純水に滴下。沈殿を濾取、水洗、空气中120℃で6時間通気乾燥、100メッシュ以下に摩砕	SA: 260m ² /g アナターゼ 純度: 99%以上
B	市販のチタニアソル(石原産業製CSN)を120℃で16時間通気乾燥。乾燥品を100メッシュ以下に摩砕、純水で3回水洗、乾燥	SA: 185m ² /g アナターゼ 純度: 85%以上
C	触媒学会参照物質である粒状チタニアを100メッシュ以下に摩砕、純水で3回水洗、乾燥	SA: 95m ² /g アナターゼ 純度: 85%以上
D	市販のチタニアスラリーを120℃で16時間通気乾燥。乾燥品を100メッシュ以下に摩砕、純水で3回水洗、乾燥	SA: 160m ² /g アナターゼ 純度: 80%以上
E	市販のチタニア粉(ミレニアム社製G5)を100メッシュ以下に摩砕	SA: 230m ² /g アナターゼ 純度: 99%以上
F	市販のチタニア粉(ミレニアム社製DT51)を100メッシュ以下に摩砕	SA: 200m ² /g アナターゼ 純度: 95%以上

【0045】

(2) 超強酸点の発現

表1に示した各種チタニアを空气中120℃で通気乾燥し、冷却せずに迅速に10.1%のメタ・タングステン酸アンモニウム水溶液に投入し、同液を3時間放置した。濾取した固形物を120℃、3時間乾燥、空气中700℃で3時間通気下に焼成した。得られた粉体サンプルA'からF'の比表面積と超強酸点の発現を計測した。

【0046】

【表2】

サンプルの表面積と超強酸点の発現

サンプル	超酸性点の発現	サンプル比表面積	結晶型
A'	明確な超強酸点出現	45 m ² /g	アナターゼ
B'	微量超強酸点出現	55 m ² /g	アナターゼ
C'	出現せず	48 m ² /g	アナターゼ+ルチル
D'	出現せず	62 m ² /g	アナターゼ
E'	明確な超強酸点出現	60 m ² /g	アナターゼ
F'	微量超強酸点出現	55 m ² /g	アナターゼ

【0047】

(3) 触媒活性

上記粉体サンプルA'からF'を圧縮成型して、10～30メッシュの粒状触媒とした。各触媒を石英ガラス製の反応管に充填し、電気炉中で450～600℃の脱硝性能を下記反応条件で計測した。その結果を図1に示す。

【0048】

反応条件 SV: 90, 000 l/h

入口ガス組成 NO: 50 ppm

NH₃ : 60 ppm

O₂ : 10%

H₂ O: 10%

CO₂ : 9%

N₂ : バランス

【0049】

(4) 乾燥温度の影響

上記チタニア粉Eを純水に投入・濾過して含水チタニアを調製し、これを通気乾燥した。得られた乾燥品を100メッシュ以下に摩砕して粉体サンプルGからIとした。この乾燥条件を表3に示す。これらの粉体を冷却せずに上記(2)と同様の操作でW酸化物を担持させ、700℃、3時間焼成を行った。得られたサンプル触媒G'からI'の超強酸点の発現を調べ、上記(3)と同様の条件で触媒性能を測定した。こうして調べた乾燥温度の影響の結果を図2に示す。

【0050】

【表 3】

乾燥温度と時間	サンプル	乾燥温度	乾燥時間	超強酸点
	G	120℃	1時間	明確
	H	100℃	1時間	明確
	I	60℃	1時間	微弱

【0051】

(5) W酸化物添加量の影響

上記チタニア粉Eに各種濃度のメタ・タングステン酸アンモニウム水溶液を用いて上記(2)と同様な手法でW酸化物を表4に示す量で担持させ、700℃、3時間焼成を行った。得られたサンプル(J-L)の触媒性能を上記(3)と同様の条件で測定した。こうして調べたW酸化物添加量の影響を図3に示す。

【0052】

【表 4】

W添加量

サンプル	含浸液濃度	担持量 (W / T i)
J	5	0.69
K	15	1.03
L	30	1.49

【0053】

(6) 焼成温度の影響

上記チタニア粉Eに上記(2)と同様な手法でW酸化物を担持させ、表5に示す各種温度で3時間焼成した。得られたサンプル(MからP)の触媒性能を上記(3)と同様の条件で計測した。こうして調べた焼成温度の影響を図4に示す。

【0054】

【表 5】

焼成温度

サンプル	焼成温度
M	600℃
N	700℃
P	800℃

【0055】

(7) Mo酸化物、B酸化物による超強酸

上記チタニア粉Eに上記(2)と同様な手法で、Mo酸化物としてモリブデン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_6 [\text{Mo}_7 \text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) またはB酸化物としてオルトホウ酸 (H_3BO_3) を用いてこれらをそれぞれ担持させ

、700℃で3時間焼成を行った。Mo酸化物、B酸化物による超強酸点（表6に特性を示す）を有する触媒サンプル（Q，R）の触媒性能を上記(3)と同様の条件で計測した。こうして調べたの結果を図5に示す。

【0056】

【表6】

Mo，Bを用いた超強酸

サンプル	担持物	浸漬液濃度	超強酸点
Q	Mo	室温飽和	弱
R	B	室温飽和	弱

【0057】

(8) 板状触媒の性能

上記チタニア粉Eに上記(2)と同様な手法でW酸化物を担持させ、これを空气中600℃で3時間焼成し、W／チタニア系固体超強酸粉を得た。これを100メッシュ以下に摩砕し、純水を加え固形分20重量%のスラリーとした。その際、粉体の凝集防止を目的に水に対し1／1000～1／2000（体積比）の16N硝酸を加えた。このスラリー100重量部に対し、バインダーとして固形分20重量%のコロイダルシリカ（日産化学製スノーテックス0）を20重量部加え、素早く攪拌混合した。

【0058】

このスラリーにセラミックペーパー（日本無機製SMS05）を浸漬しスラリーをペーパーの繊維間に保持させ、120℃で乾燥、400℃3時間焼成して、固体超強酸粉56g/m²（ペーパー片面）を分散保持した板状触媒を得た。この板状触媒の脱硝性能を異なる温度で下記反応条件で計測した。この結果を図6に示す。

【0059】

反応試験条件 ガス組成 入口NO：50ppm

入口 NH_3 / NO_x 比 : 0.6 - 1.5

O_2 : 10%

H_2O : 10%

CO_2 : 9%

N_2 : 残部

触媒量 $AV : 20 \text{ Nm}^3 / \text{h}$

($AV = \text{処理ガス流量} / \text{触媒幾何表面積}$)

【0060】

【発明の効果】

本発明によれば、450～600℃で有効に排ガスを脱硝することができる方法、およびこの方法に用いられるする触媒を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 サンプルの脱硝性能を示す反応温度と脱硝率のグラフである。

【図2】 乾燥温度の影響を示す反応温度と脱硝率のグラフである。

【図3】 W酸化物量の影響を示す反応温度と脱硝率のグラフである。

【図4】 焼成温度の影響を示す反応温度と脱硝率のグラフである。

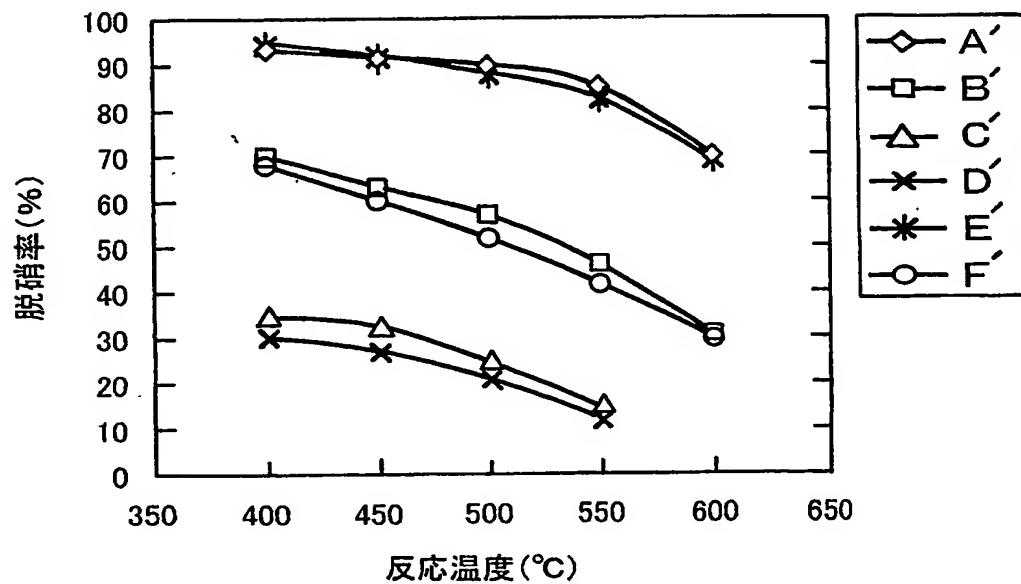
【図5】 Mo酸化物、B酸化物を用いた超強酸を示す反応温度と脱硝率のグラフである。

【図6】 板状触媒の性能を示す反応温度と脱硝率のグラフである。

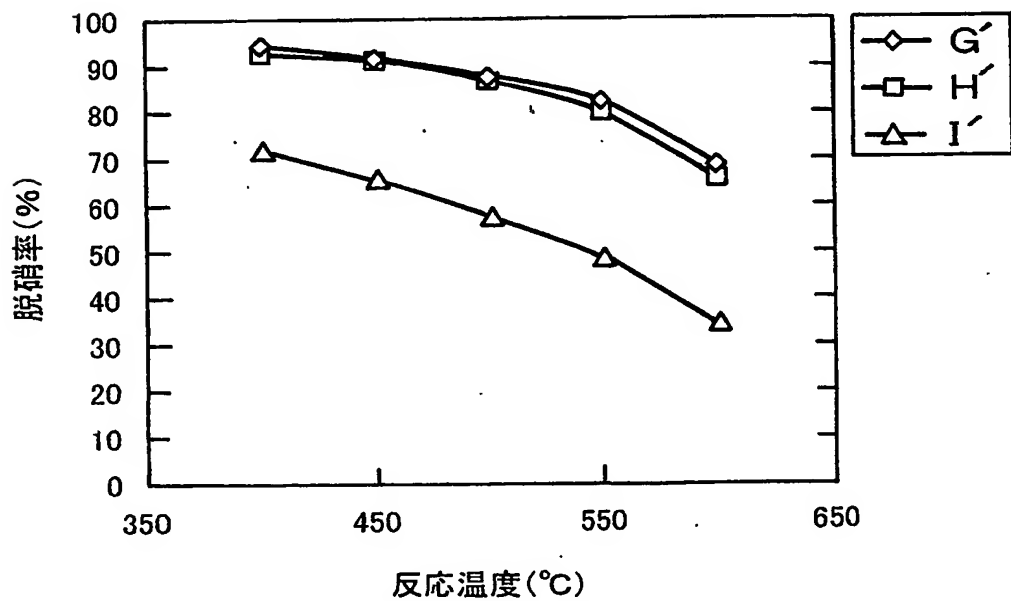
【図7】 従来触媒の脱硝性能を示す反応温度と脱硝率のグラフである。

【書類名】 図面

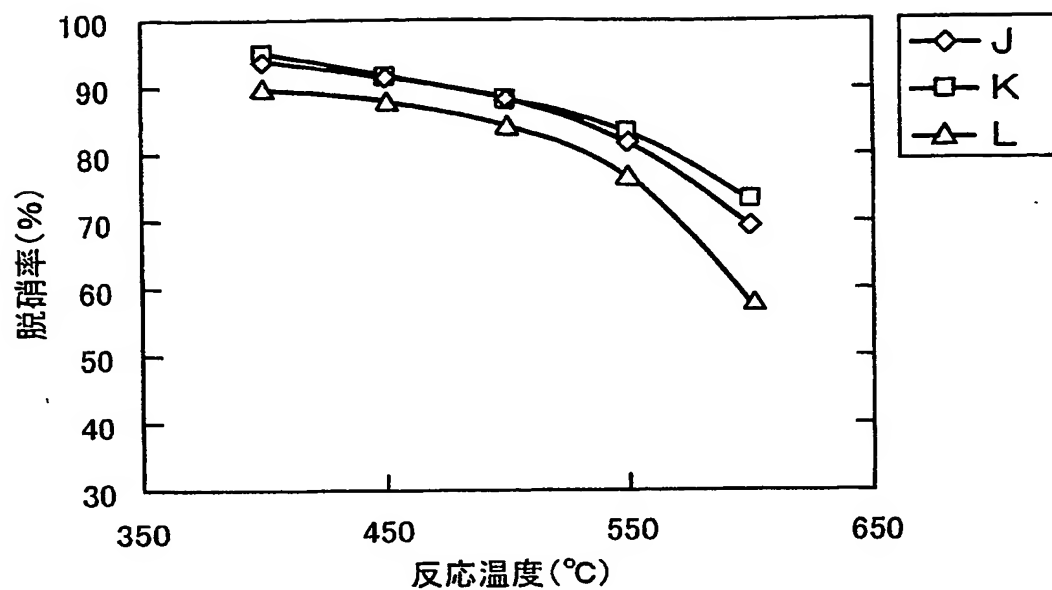
【図 1】



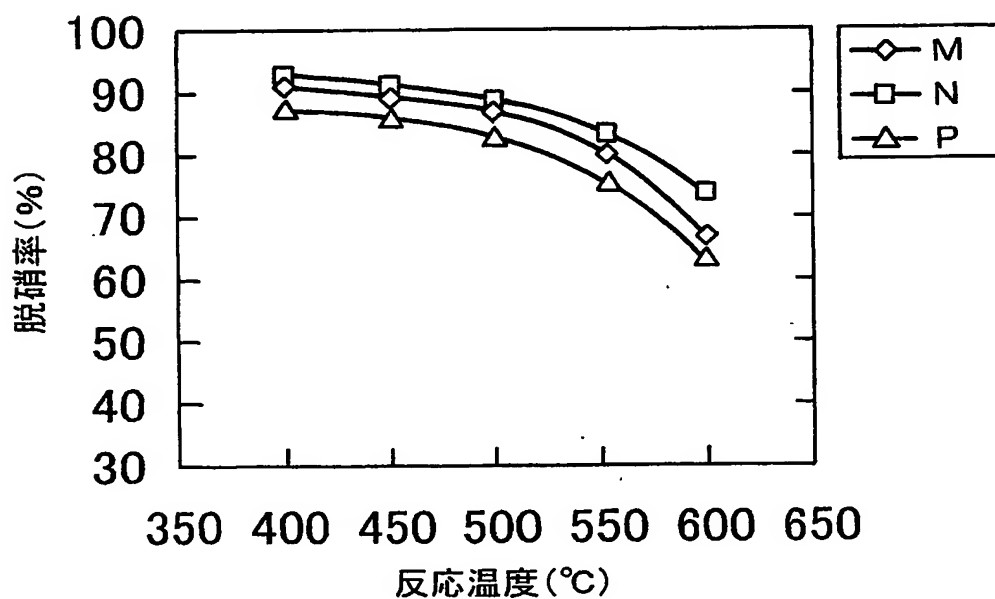
【図 2】



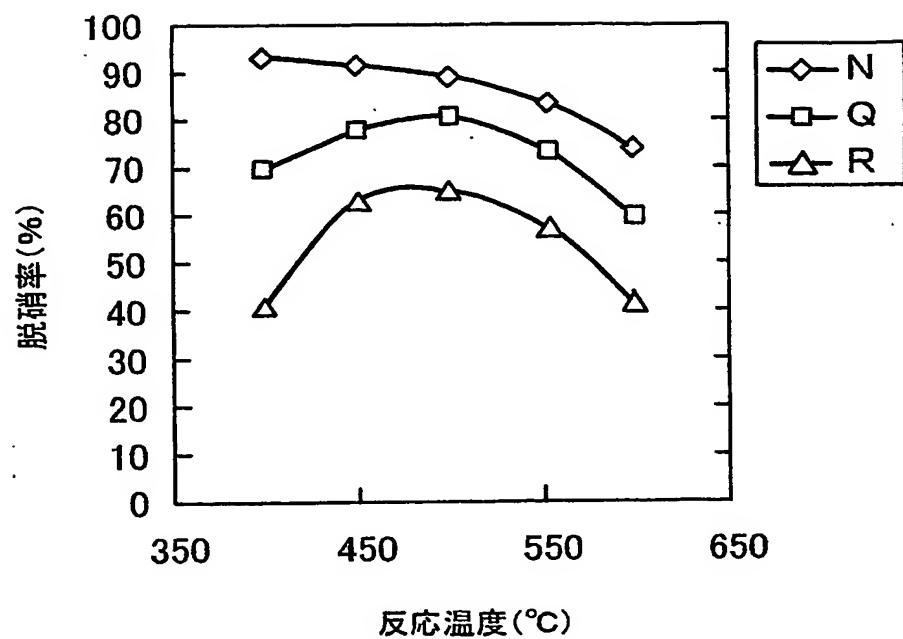
【図 3】



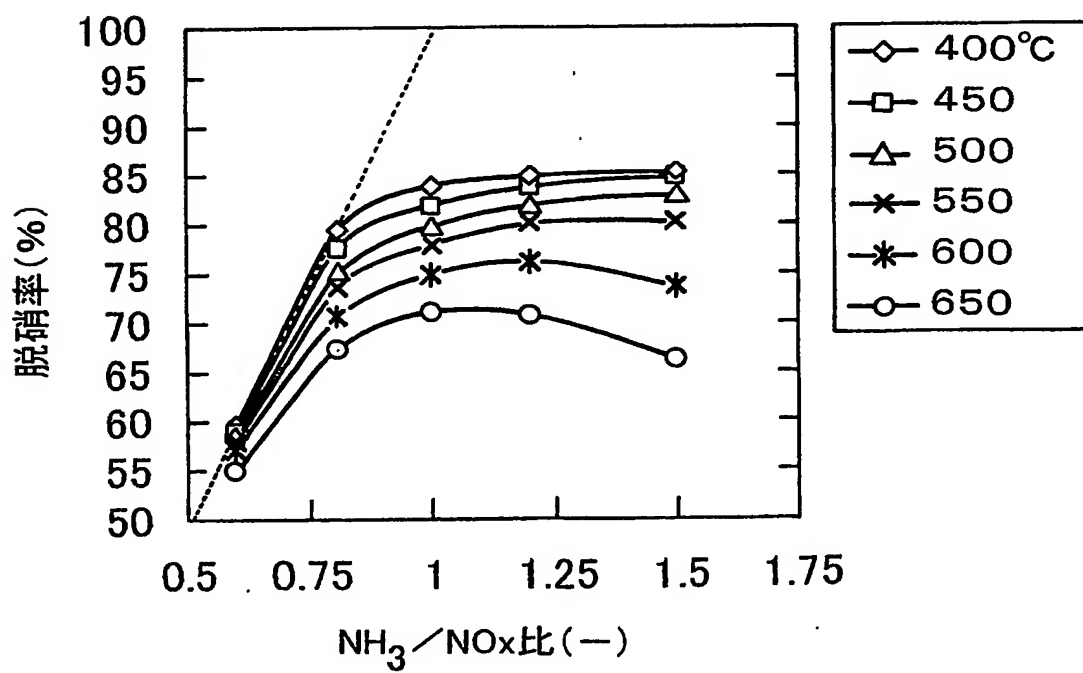
【図 4】



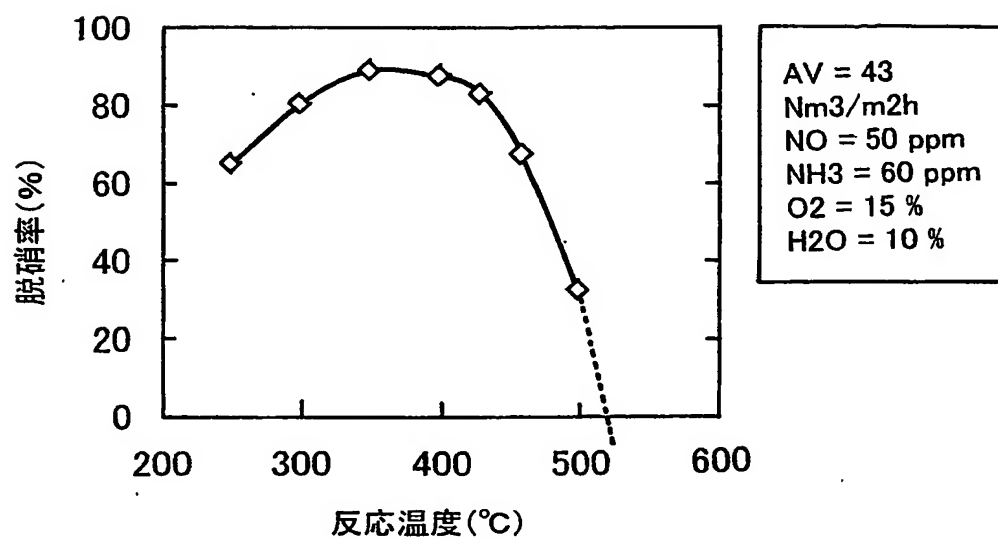
【図 5】



【図 6】



【図7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 450～600℃で有効に排ガスを脱硝することができる方法、およびこの方法に用いられるする触媒を提供する。

【解決手段】 排ガス中の窒素酸化物の選択的接触還元用の触媒は、酸化チタンと、タングステン、モリブデンおよびホウ素のうち少なくとも一種の酸化物とから構成された複合酸化物からなり、かつその固体酸強度（ H_0 ）は $H_0 \leq -11.93$ である。乾燥酸化チタンに、タングステン、モリブデンおよびホウ素のうち少なくとも一種の元素を含む溶液を含浸させ、次いでこの酸化チタンを乾燥させ酸素雰囲気下に500～800℃で焼成する。これにバインダーを加え粒状に成形することが好ましい。酸化チタンは好ましくは非晶質酸化チタンである。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005119]

1. 変更年月日 1997年12月26日
[変更理由] 住所変更
住 所 大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番89号
氏 名 日立造船株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.